

05.10.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月26日

出願番号
Application Number: 特願2003-301171
[ST. 10/C]: [JP2003-301171]

REC'D 26 NOV 2004

WIPO

PCT

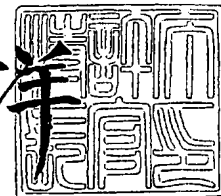
出願人
Applicant(s): 大日本インキ化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月11日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3101722

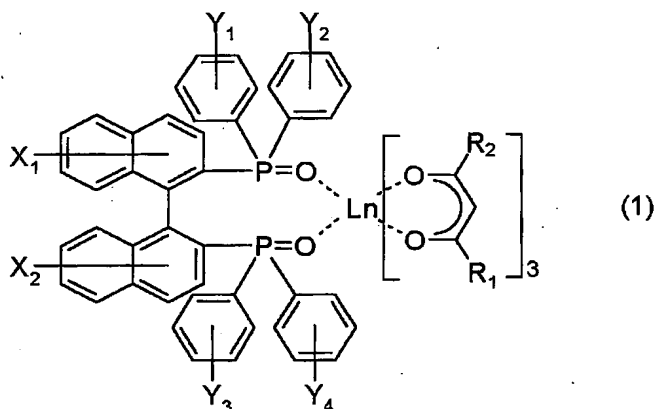
【書類名】 特許願
【整理番号】 PX030181
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07F 5/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1-27 大日本インキ佐倉寮 B-214
 【氏名】 永田 美彰
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府豊中市柴原町 3-2-22-102
 【氏名】 長谷川 靖哉
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県川西市鶯台 2-10-13
 【氏名】 柳田 祥三
【特許出願人】
 【識別番号】 000002886
 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100088764
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 高橋 勝利
 【電話番号】 03-5203-7758
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 008257
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0214178

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

一般式(1)

【化1】



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、

(a) シクロペンタジエニル基(基中に存在する1個の CH_2 基はまた、 $-O-$ または $-S-$ により置き換えられていてもよい)、

(b) フェニル基(基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよい)、

(c) ナフチル基(基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよい)、

からなる群から選ばれる基を表し、上記(a)、(b)及び(c)の基はアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、 Ln は希土類金属原子を表す。)で表される光学活性希土類錯体。

【請求項2】

一般式(1)における X_1 および X_2 が水素原子である請求項1記載の光学活性希土類錯体。

【請求項3】

一般式(1)における Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が水素原子である請求項1または2のいずれかに記載の光学活性希土類錯体。

【請求項4】

一般式(1)における Ln がEuである、請求項1～3のいずれかに記載の光学活性希土類錯体。

【請求項5】

一般式(1)における R_1 がトリフルオロメチル基である請求項1～4のいずれかに記載の光学活性希土類錯体。

【請求項6】

一般式(1)における R_2 がチエニル基である請求項1～5のいずれかに記載の光学活性希土類錯体。

【請求項7】

一般式(1)で表される化合物の光学純度が90%以上である請求項1から6のいずれかの請求項に記載の光学活性希土類錯体。

特願2003-301171

ページ: 2/E

出証特2004-3101722

【書類名】明細書

【発明の名称】円偏光発光性を有する新規希土類錯体

【技術分野】

【0001】

本発明は、円偏光発光性を有する新規希土類錯体に関する。

【背景技術】

【0002】

希土類錯体は、色純度が高く、かつ励起に対して安定な発光体であるため、例えば、発光性インク（例えば、特許文献1参照。）や有機エレクトロルミネッセンス素子（例えば、特許文献2参照。）に好適に利用される。このうち、円偏光発光性を有する希土類錯体としては、例えば、トリス（3-トリフルオロアセチルカンフォラト）ユウロピウム等が知られている（例えば、非特許文献1参照。）。ここで、円偏光発光性とは、例えば紫外線の照射等により蛍光または燐光を発する化合物において、該化合物の発する蛍光または燐光の左右の円偏光の強度が異なるという性質を表す。すなわち、放射された蛍光または燐光の右円偏光成分の強度を I_R とし、左円偏光成分の強度を I_L とし、次式

【0003】

【数1】

$$g = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)}$$

で表される g 値を定義したとき、 $g \neq 0$ となる光を放射する性質である。

【0004】

このような円偏光発光性を有する化合物は、例えば、有機エレクトロルミネッセンス素子等に利用すると発光した光を有効に利用することができる（例えば、特許文献3参照。）。

しかしながら、例えば、トリス（3-トリフルオロアセチルカンフォラト）ユウロピウム等公知の希土類錯体は発光強度が十分でなかった。

【0005】

【特許文献1】特公昭54-22336号公報

【特許文献2】特開2000-204363号公報

【特許文献3】特開2002-151251号公報

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 98 (19), 5858-63 (1976)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、発光強度が極めて大きく、かつ、円偏光発光性を有する希土類錯体を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

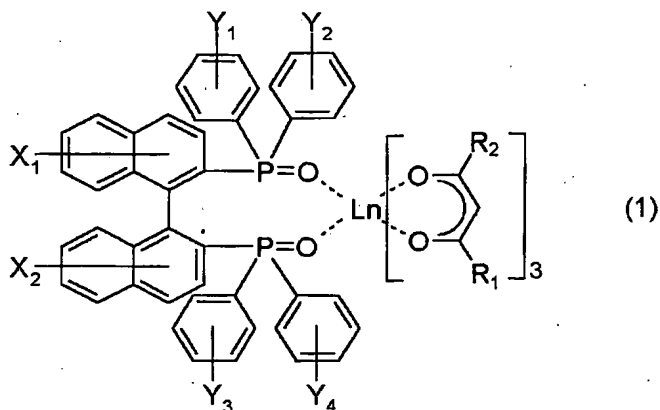
本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、新規な希土類錯体を得、これが極めて大きい発光強度と円偏光発光性とを有することを見いだした。

【0008】

すなわち本発明は、一般式（1）

【0009】

【化1】



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～4のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、

(a) シクロペンタジエニル基 (基中に存在する1個の CH_2 基はまた、 $-O-$ または $-S-$ により置き換えられていてもよい)、

(b) フェニル基 (基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよい)、

(c) ナフチル基 (基中に存在する1個または2個の CH 基はまた、 N により置き換えられていてもよい)、

からなる群から選ばれる基を表し、上記(a)、(b)及び(c)の基はアルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、 Ln は希土類金属原子を表す。)で表される光学活性希土類錯体を提供する。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、従来の円偏光発光性を有する希土類錯体に比べて、発光強度の非常に大きい希土類錯体(1)を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の一般式(1)で表される化合物の光学純度が90%以上であることが好ましい。

一般式(1)の

X_1 および X_2 が、水素原子であることが好ましい。

Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 が水素原子であることが好ましい。

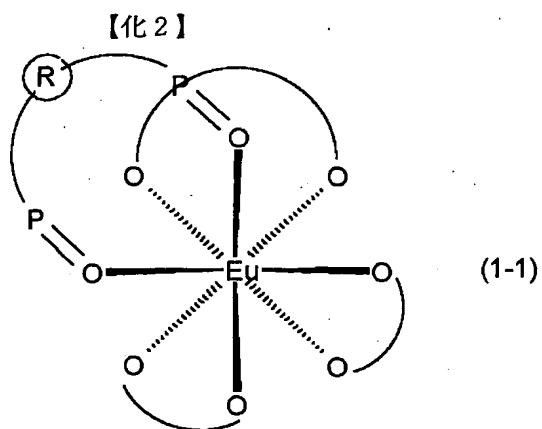
Ln がEuであることが好ましい。

R_1 がトリフルオロメチル基であって、かつ、 R_2 がチエニル基であることが好ましい。

【0012】

一般式(1)で表される光学活性希土類錯体(以下、希土類錯体(1)と言う。)としては、一般式(1-1)

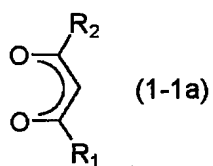
【0013】



(式中、点線の円弧は一般式 (1-1 a)

【0014】

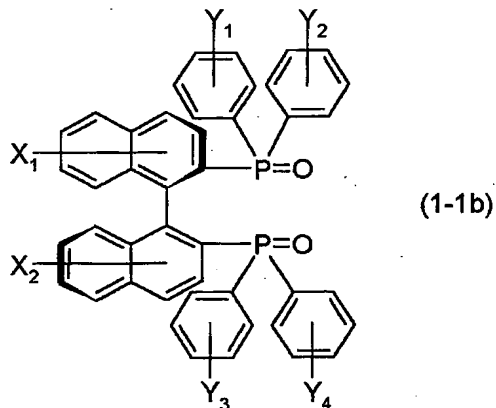
【化3】



で示される配位子を、実線の円弧は一般式 (1-1 b)

【0015】

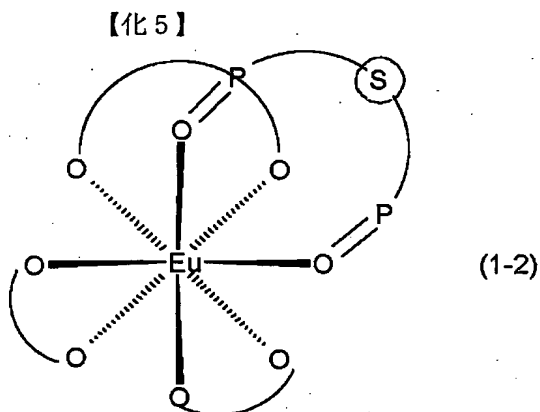
【化4】



で示される配位子を表す。) で表されるR-Δ構造を有する希土類錯体 (1) (以下R-Δ希土類錯体 (1) と言う。)) と、

一般式 (1-2)

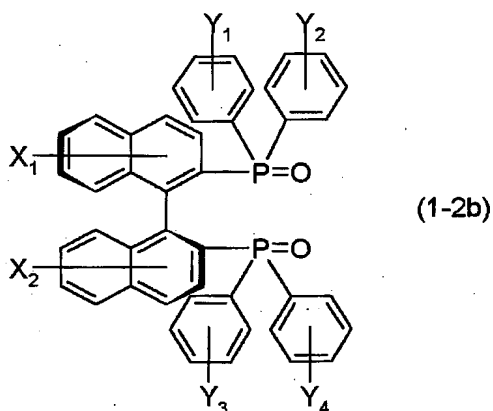
【0016】



(式中、点線の円弧は一般式(1-1a)で示される配位子を、実線の円弧は一般式(1-2b)

【0017】

【化6】



で示される配位子を表す。)で表されるS-Λ構造を有する希土類錯体(1)(以下、S-Λ希土類錯体(1)と言う。)を挙げることが出来る。

R-Δ構造とS-Λ構造は、互いに鏡像異性体の関係にある。

【0018】

円偏光発光は、一般に、光学活性を持つ発光化合物によって引き起こされ、光学純度が高くなるとその偏光の度合いも大きくなる。円偏光発光とは、放射された蛍光または燐光の右円偏光成分の強度を I_R とし、左円偏光成分の強度を I_L とし、次式

【0019】

【数2】

$$g = \frac{I_L - I_R}{\frac{1}{2}(I_L + I_R)}$$

で表される g 値を定義したとき、 $g \neq 0$ となる光を放射する性質である。

【0020】

一般に、希土類錯体は正四角反柱型の配位構造をとるため、希土類金属原子周辺の絶対配置に関して2種の立体異性体が存在する。以下、この2種の異性体をΔとΛで区別する。したがって、希土類錯体に光学活性な配位子を導入したとしても、依然として、Δ、Λの2種の立体異性体が等量混在するため、光学純度の高い化合物が得られなかった。

【0021】

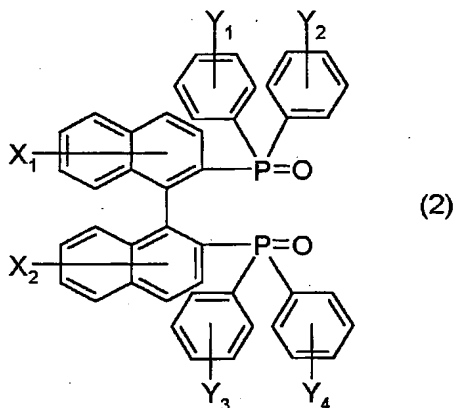
そこで、光学活性な配位子としてジアステレオ選択性を持つ配位子を導入することによって、光学純度の非常に高い希土類錯体を得ることができ、また、これが極めて大きい発光強度と円偏光発光性とを有することを見いだした。本発明においてジアステレオ選択性を持つ配位子とは、2種の鏡像異性体が存在する（以下、R、Sで表す）配位子で、一方の鏡像体（例えばR体の配位子）を用いて希土類と錯体を形成するとき、希土類錯体の一方の立体異性体（例えばΔ体の希土類錯体）が選択的に生成するという性質を持つ配位子のことを意味する。ジアステレオ選択性を持つ配位子は2種より多い立体異性体を持っていても良い。

【0022】

ジアステレオ選択性を持つ配位子としては、例えば下記一般式（2）

【0023】

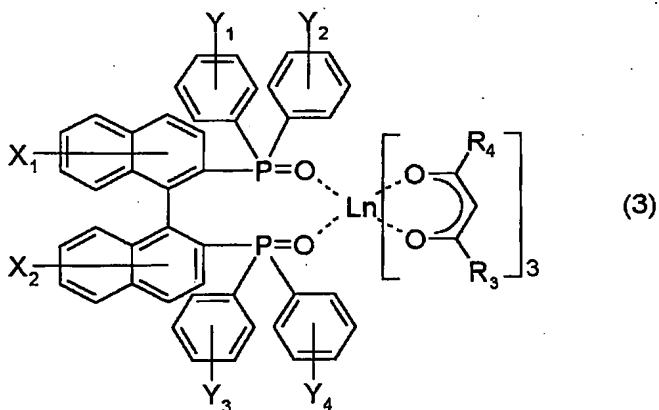
【化7】



（式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式（1）においてと同じ意味を表す。）で表される配位子（以下、配位子（2）と言う。）を挙げることができる。配位子（2）はビナフチル基の部分に軸不斉を有するため、2種の光学異性体が存在する。以下、この2種の異性体をRとSで区別する。配位子（2）を用いると、例えば下記一般式（3）

【0024】

【化8】



（式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式（1）においてと同じ意味を表す。 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のフッ素置換アルキル基、水酸基、ニトロ基、アミノ基、スルホニル基、シアノ基、シリル基、ホスホン酸基、ジアゾ基、メルカプト基、アリール基、ヘテロアリール基を表す）で表される光学活性希土類錯体（以下、希土類錯体（3）と言う）を得ることができる。この

出証特 2004-3101722

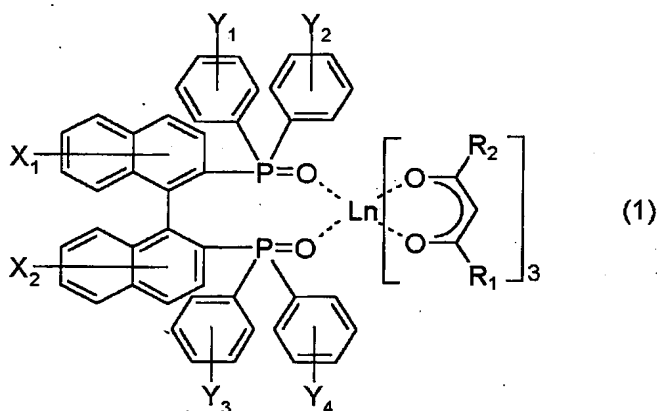
とき、配位子(2)としてR体を用いると、希土類錯体(3)は Δ 体(以下、R- Δ 希土類錯体(3)と言う。)が選択的に生成した。また、配位子(2)としてS体を用いると、希土類錯体(3)は Δ 体(以下、S- Δ 希土類錯体(3)と言う。)が選択的に生成した。

【0025】

希土類錯体(3)は円偏光発光性を有するが、発光強度の点を考慮すると、このうち本発明の希土類錯体である下記一般式(1)

【0026】

【化9】



で表される化合物(希土類錯体(1))が好ましい。一般式(1)中、 X_1 および X_2 で示される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、*iso*-プロピル基等のアルキル基、及びメトキシ基、エトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基が挙げられるが、好ましくは水素原子である。

一般式(1)中、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 で示される置換基としては、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、及び *iso*-プロピル基等のアルキル基が挙げられるが、好ましくは水素原子である。

【0027】

一般式(1)中、 R_1 で示される置換基としては、メチル基、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘキサフルオロ-*iso*-プロピル基、及びパーフルオロヘキシル基が挙げられるが、好ましくはトリフルオロメチル基である。

一般式(1)中、 R_2 で示される置換基としては、フェニル基、トリル基、フルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、クロロフェニル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基、チアンスニル基、ピラニル基、イソベンゾフリル基、ピラゾリル基、ピリジル基、及びピラジニル基を挙げることが出来る。更に上記の基のアルキル基置換体、アリール基置換体、アルコキシ基置換体、アリールオキシ基置換体、ハロゲン原子置換体、アルコキシカルボニル基置換体、ニトリル基置換体及びニトロ基置換体が挙げられるが、好ましくはフェニル基、トリル基、ナフチル基、フリル基、チエニル基で、更に好ましくはチエニル基である。

【0028】

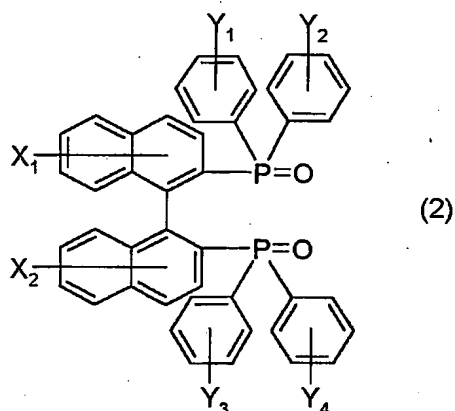
一般式(1)の化合物中、 Ln で示される希土類金属としては、原子番号57から71の各原子が挙げられるが、好ましくはEuである。

【0029】

本発明の希土類錯体(1)の製造方法としては、例えば、アルコールやアセトン等の有機溶媒中、下記一般式(2)

【0030】

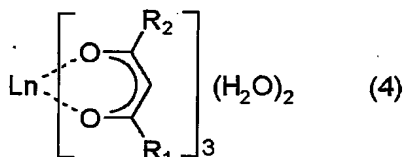
【化10】



(式中、 X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 は一般式 (1) においてと同じ意味を表す。) で表される化合物と、下記一般式 (4)

【0031】

【化11】



(式中、 Ln 、 R_1 および R_2 は一般式 (1) においてと同じ意味を表す。) を $-50 \sim 80^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 40^\circ\text{C}$ で $1 \sim 24$ 時間攪拌して反応させる。一般式 (2) の化合物は、例えば、Org. Synth., Coll. Vol. 8 57 (1993) に記載の方法で製造することができる。また、一般式 (4) の化合物は、例えば、特願2003-143292号に記載の方法で製造することができる。反応終了後、溶媒を留去して目的の希土類錯体 (1) を得ることができる。必要に応じて、例えば再結晶等の精製を行ってもよい。

【0032】

本発明の希土類錯体 (1) を円偏光発光材料として使用するときは $R-\Delta$ 希土類錯体 (1)、及び $S-\Delta$ 希土類錯体 (1) の2種の光学異性体のうち、どちらか一方を過剰に含んだ状態で使用するとよいが、好ましくは、その光学純度が90%以上、さらに好ましくは95%以上で使用するるとよい。

【実施例1】

【0033】

以下に、実施例にて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の例に限るものではない。また、以下で部は質量部を表す。

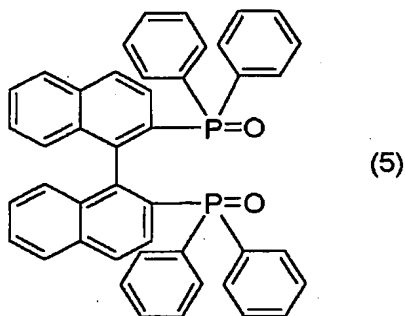
【0034】

(実施例1)

下記式 (5) で表される (S)-BINAPO2、00部、下記式 (6) で表されるユウロビウム-テノイルトリフルオロアセトナート錯体2.60部、メタノール75部を室温で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式 (7) で表される希土類錯体 (S- Δ 体；以下S- Δ 希土類錯体 (7) と言う。) を2.91部得た。

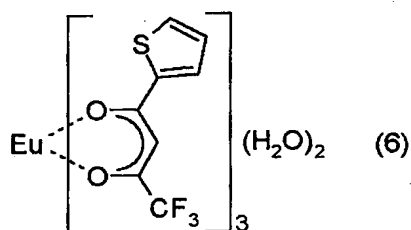
【0035】

【化12】



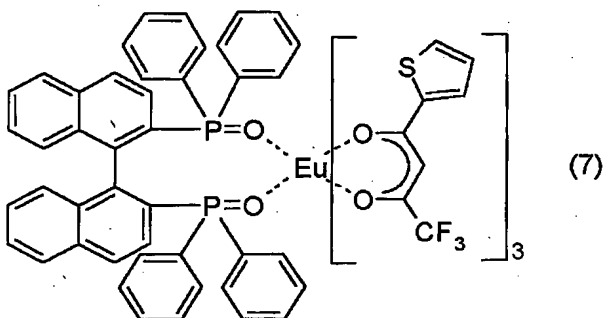
【0036】

【化13】



【0037】

【化14】



以下の方法で式(7)で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

^1H NMR (d_6 -Acetone) δ 5.12 (s), 6.44 (s), 6.71 (t), 6.89 (t), 7.18 (q), 7.23 (t), 7.30 (t), 7.63 (t), 7.76 (t), 7.89 (m), 8.05 (m), 8.31 (t)

^{31}P NMR (d_6 -Acetone) δ -67.47 (s)

元素分析 測定値 C 57.19% H 3.71% Eu 10.4%

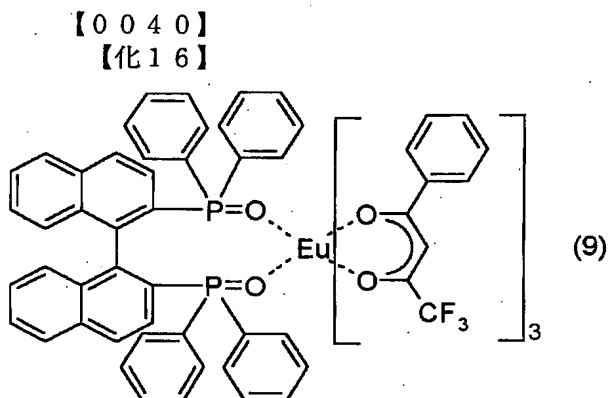
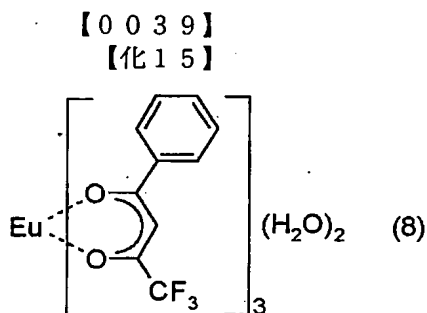
計算値 C 55.55% H 3.02% Eu 10.3%

【0038】

(実施例2)

(S)-BINAPO 1.98部、下記式(8)で示されるユウロピウム-ベンゾイルトリフルオロアセトナート錯体 2.56部、メタノール70部を室温で2時間攪拌して反応させた。反応終了後、エバポレーターで溶媒を留去して、薄黄色粉末を得た。これをエタノールから再結晶して下記式(9)で示される希土類錯体(S- Δ 体; 以下S- Δ 希土類錯体(9)と言う。)を2.12部得た。

出証特2004-3101722



以下の方法で式(9)で表される希土類錯体が生成していることを確認した。

¹H NMR (d₆-Acetone) δ 5.56 (s), 6.42 (s), 6.91 (t), 7.13 (m), 7.25 (d), 7.36 (t), 7.64 (s), 7.75 (t), 7.93 (m), 7.99-8.14 (m)

³¹P NMR (d₆-Acetone) δ -62.55 (s)

元素分析 測定値 C60.92% H3.96% Eu10.3%

計算値 C61.21% H3.47% Eu10.5%

【0041】

(実施例3)

実施例1において(S)-BINAPOの代わりに(R)-BINAPOを用いることで、R-Δ希土類錯体(7)を2.71部得た。

【0042】

(実施例4)

実施例2において(S)-BINAPOの代わりに(R)-BINAPOを用いることで、R-Δ希土類錯体(9)を2.34部得た。

【0043】

(実施例5)

S-Δ希土類錯体(7)及びS-Δ希土類錯体(9)0.1部をアセトン1部に溶解し、日本分光(株)製CPL-200を用いて円偏光発光特性の測定を行った。g値は波長590nmの発光光でそれぞれ-0.04、-0.08であった。

【0044】

(発光評価)

本発明のS-Δ希土類錯体(7)とS-Δ希土類錯体(9)と比較化合物:トリス(3-トリフルオロアセチルカンフォラト)ユウロピウム(アルドリッチ社製)とを、それぞれ0.1部をアセトン5部に溶解した溶液を作製した。この溶液にブラックライトランプにより紫外光(約365nm)を照射した。本発明のS-Δ希土類錯体(7)及びS-Δ希土類錯体(9)の溶液については赤色に強く発光したが、トリス(3-トリフルオロア

出証特2004-3101722

セチルカンフォラト) ユウロピウム溶液は非常に弱い発光しか観察されなかった。

【0045】

(蛍光強度評価)

評価例1で作製した溶液の蛍光強度を、日立製F-4000を用いて比較した。波長410nmで励起したときの発光強度を図1に示す。本発明の光学活性希土類錯体と比較化合物: トリス(3-トリフルオロアセチルカンフォラト) ユウロピウムとでは発光強度に大きな差が見られた。

【産業上の利用可能性】

【0046】

本発明の円偏光発光性を有する希土類錯体は、色純度が高く、発光強度が非常に大きく、発光した光を有効に利用できるため、発光性インクや有機エレクトロルミネッセンス素子に好適に利用される。

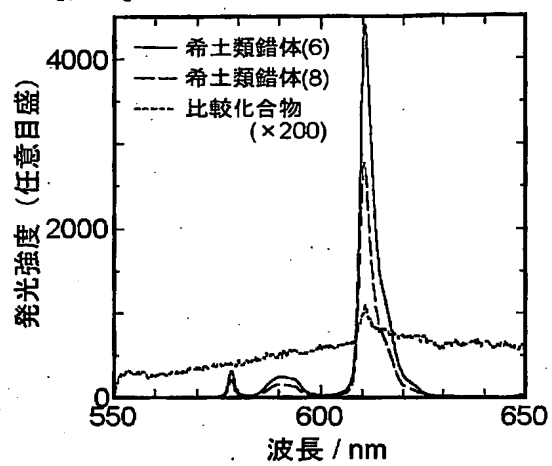
【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】 S- Δ 希土類錯体(7)、S- Δ 希土類錯体(9)および比較化合物: トリス(3-トリフルオロアセチルカンフォラト) ユウロピウム(アルドリッチ社製)の蛍光スペクトル図である。

【書類名】 図面

【図 1】



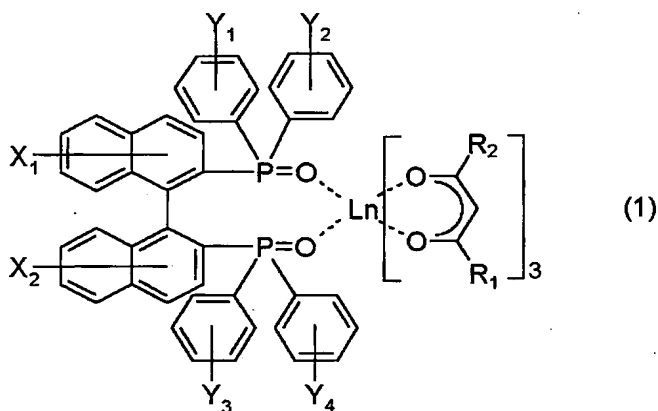
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、発光強度が極めて大きく、かつ、円偏光発光性を有する希土類錯体を提供する。

【解決手段】 本発明は、一般式 (1)

【化 1】



(式中、 X_1 および X_2 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 1～4 のアルコキシル基を表し、 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 および Y_4 はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～4 のアルキル基を表し、 R_1 は炭素数 1～8 のアルキル基、炭素数 1～8 のフッ素置換アルキル基、またはフェニル基を表し、 R_2 は、(a) シクロペンタジエニル基等、(b) フェニル基等、(c) ナフチル基等を表す) で表される光学活性希土類錯体 (1) を提供する。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2003-301171
受付番号	50301405983
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 8月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 8月26日

特願 2003-301171

出願人履歴情報

識別番号

[000002886]

1. 変更年月日

1990年 8月17日

[変更理由]

新規登録

住所

東京都板橋区坂下3丁目35番58号

氏名

大日本インキ化学工業株式会社